

Title	Modulation of Optical and Electrical Properties of Aliphatic Ammonium Anthracenedisulfonates in Solid State by Controlling Molecular Arrangements
Author(s)	樋上, 友亮
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59236">https://hdl.handle.net/11094/59236</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照</a> ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	樋 上 友 亮
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 5 4 6 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 24 年 3 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学 位 論 文 名	Modulation of Optical and Electrical Properties of Aliphatic Ammonium Anthracenedisulfonates in Solid State by Controlling Molecular Arrangements (分子配列制御に基づくアントラセンジスルホン酸アミン塩の固体光電子物性変調)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 宮田 幹二 (副査) 教 授 金谷 茂則 教 授 福住 俊一 教 授 菊地 和也 教 授 伊東 忍 教 授 高井 義造 教 授 伊東 一良 教 授 渡部 平司 教 授 兼松 泰男

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、結晶中でスルホン酸アミン塩の形成する電荷補助型の強い水素結合と $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの弱い相互作用を巧みに利用することによる、機能性分子の静的・動的な配列制御とそれに応じた固体光電子物性の変調、およびその配列と物性との相関解明を目的として行われた研究をまとめたものである。緒言、第一章～第四章および総括より構成される。

緒言では、本研究の背景、目的および意義について述べた。

第一章では、アントラセン-2,6-ジスルホン酸の脂肪族アミン塩を利用した、アミンの脂肪鎖の大きさ・形状に応じた結晶中での構造の固さおよびCH-O相互作用の制御について述べた。これにより、20倍以上の発光増強が達成でき、構造の固さだけでなくCH-O相互作用が発光効率に大きな影響を及ぼすことを明らかとした。

第二章では、アントラセン蛍光団がより相互作用しやすい分子構造を有するアントラセン-1,5-ジスルホン酸の脂肪族アミン塩を用いた、結晶中における多様な $\pi$ スタック集合体の構築について述べた。本来、無置換のアントラセンは青色の発光しか示さないが、アントラセンのend-to-face配列は励起二量体（エキシマー）形成による緑色発光を与え、face-to-faceレンガ壁様配列になると多分子間で励起会合体（励起オリゴマー）を形成することで黄色まで発光色調を変化させた。このように、蛍光団の $\pi$ スタック方向の配列制御によって固体の発光色調を劇的に変化させられることを示した。

第三章では、2つのスルホン酸基が片側に置換されたアントラセン-1,8-ジスルホン酸の脂肪族アミン塩を利用することで、 $\pi$ スタック方向に加えて並進方向の配列制御について示した。この中で、アントラセンがほぼ平行にend-to-endの配列で並んだ時、特異的な光電子物性を示すことを発見した。この両方向の配列制御により、青から赤橙色までのほぼフルカラーな発光変調と200倍以上の発光増強が可能となり、有機光電子材料の設計・開発における分子配列制御の重要性ならびにスルホン酸アミン塩の有用性が実証できた。

第四章では、アントラセン-1,8-ジスルホン酸が嵩高いトリフェニルメチルアミンとの塩形成により構築する高包接性超分子について述べた。この有機塩は電荷補助型の水素結合によりナノクラスターを形成し、クラスター同士がアントラセン間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用により連結されたビーズ状集合体を強固に構築した。この $\pi$ スタック型ビーズ状集合体は結晶中で極性分子から非極性分子まで多種多様な有機分子を包接し、包接分子に応じて青色から橙黄色まで幅広く発光色調を変化させた。また、その発光色調は様々な刺激にตอบสนองして動的に変化させることもでき、包接分子の直接交換やアントラセン光二量体反応とその後の開裂反応によって可逆的な発光スイッチングが達成できた。これらの結果から、包接超分子あるいはセンシング材料の創出の新しいアプローチについて示すことができた。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、有機固体中における分子の配列と物性との相関解明およびその制御を大きな目的とし、アントラセンジスルホン酸アミン塩を用いて分子配列と固体物性の系統的な検討を行っている。これらの研究結果に基づき、分子配列が固体光電子物性へ及ぼす影響について新しい概念が提案されている。さらに柔軟な高包接性超分子を設計・構築することで、様々な刺激にตอบสนองした動的発光変調を達成している。本研究は、我々の提唱する「有機分子の情報と表現」に関する一般概念の確立に対して新たな切り口を与えるものであるとともに、機能性有機固体材料の開発に革新的な知見を与えるものである。本論文の主な成果を次に要約する。

(1) アントラセン-2,6-ジスルホン酸を3種の第二級アミンと塩形成させることで、結晶中でアントラセン部位に働く相互作用を変化させ、以前に報告されていた構造の固さだけでなく CH-O 相互作用が固体の発光効率に大きく寄与することを明らかにしている。

(2) アントラセン蛍光団がより相互作用しやすい分子構造を有するアントラセン-1,5-ジスルホン酸のアミン塩を用いることで、アントラセンの多様な $\pi$ スタック配列を構築している。その $\pi$ スタック様式に応じて発光色調が変化することが明らかとなり、固体中においては珍しいエキシマー発光に加え、オリゴマー発光を初めて実証している。

(3) さらなる分子設計に基づき、 $\pi$ スタック方向に加えて並進方向のアントラセン配列制御を行っている。その結果、青から赤橙色までのほぼフルカラーな発光変調や絶縁性から半導電性への変換など、配列制御に基づく劇的な光電子物性変調を達成している。特に、アントラセンの並進配列が光電子物性に顕著な影響を及ぼすことを示せたことは、これまでの常識を覆す大きな成果である。この系の汎用性の高さから、分子配列制御に基づく固体物性変調の実用性を示している。

(4) 動的な物性変調を達成すべく、アントラセン-1,8-ジスルホン酸と嵩高いアミンからなる $\pi$ スタック型の高包接性超分子を設計・構築している。階層的に構築されたその包接結晶はゲスト分子の電子的・立体的情報にตอบสนองして発光色調を静的に変化させ、さらに、様々な刺激によって動的に発光変調することを明らかにしている。その中でも、紫外線照射によるアントラセン光二量体およびその逆反応に基づく超分子の重合・解重合は他に例が見られないものである。これらの成果から、包接超分子およびセンシング材料創出の新しいアプローチを提唱している。

以上のように、本論文はアントラセンジスルホン酸アミン塩を用いて様々なアントラセン配列を構築し、分子配列が固体の光電子物性に及ぼす影響を系統的に検討することによって、配列と物性との相関について多くの知見をまとめている。さらにこの知見を利用し、動的発光変調システムの設計・構築へと展開している。これらの成果は、超分子化学、有機固体化学、結晶工学、光化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。